

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2000年12月7日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/73211 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01F 17/00, C09K 3/14, H01L 21/304

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03390

(22) 国際出願日: 2000年5月26日 (26.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平11/150049 1999年5月28日 (28.05.1999) JP  
特願平11/243398 1999年8月30日 (30.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松沢 純 (MAT-SUZAWA, Jun) [JP/JP]; 〒305-0821 茨城県つくば市春日3-10-11 メソードつくば1-403 Ibaraki (JP). 杉本 淳 (SUGIMOTO, Atsushi) [JP/JP]; 〒316-0004 茨城県

日立市東多賀町5-15-35-205号 Ibaraki (JP). 吉田誠人 (YOSHIDA, Masato) [JP/JP]; 〒305-0035 茨城県つくば市松代3-4-3 日立化成松代ハウス202号 Ibaraki (JP). 平井圭三 (HIRAI, Keizou) [JP/JP]; 〒313-0049 茨城県常陸太田市天神林町847-115 Ibaraki (JP). 芦沢寅之助 (ASHIZAWA, Toranosuke) [JP/JP]; 〒312-0003 茨城県ひたちなか市足崎315-18 Ibaraki (JP). 大槻裕人 (OOT-SUKI, Yuuto) [JP/JP]; 〒316-0021 茨城県日立市台原町1-4-8 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 弁理士 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号 SVAX TSビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CERIUM OXIDE, CERIUM OXIDE ABRASIVE, METHOD FOR POLISHING SUBSTRATE USING THE SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 酸化セリウムの製造方法、酸化セリウム研磨剤、これを用いた基板の研磨方法及び半導体装置の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a cerium oxide, characterized as comprising heating a cerium salt at a high speed up to a burning temperature, followed by burning; a cerium oxide abrasive comprising a cerium oxide produced by the method and pure water; an abrasive containing a slurry comprising a medium and, dispersed therein, cerium oxide particles having, in a powder X-ray diffraction chart, an intensity ratio of the area of a primary peak appearing at 27 to 30° to that of a secondary peak appearing at 32 to 35° (primary peak/secondary peak) of 3.20 or more; an abrasive containing a slurry comprising a medium and, dispersed therein, cerium oxide particles having a bulk density of 6.5 g/cm<sup>3</sup> or less; an abrasive containing a slurry comprising a medium and, dispersed therein, abrasive grains having pores; a method for polishing a substrate, characterized as comprising polishing a specific substrate using the above abrasive; and a method for manufacturing a semiconductor device, characterized as comprising a step of polishing with the above abrasive.

[続葉有]

WO 00/73211 A1



---

(57) 要約:

本発明は、セリウム塩を急加熱して焼成温度まで昇温し焼成することを特徴とする酸化セリウムの製造方法、この方法により製造された酸化セリウム及び純水を含んでなる酸化セリウム研磨剤、更には、粉末X線回折チャートにおいて $27 \sim 30^\circ$ の主ピークと $32 \sim 35^\circ$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）が3.20以上である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤、かさ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ 以下である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤、気孔を有する砥粒を媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤、上記研磨剤を用いて、所定の基板を研磨することを特徴とする基板の研磨方法並びに上記研磨剤で研磨する工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

## 明 細 書

酸化セリウムの製造方法、酸化セリウム研磨剤、これを用いた基板の研磨方法及び半  
導体装置の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、酸化セリウムの製造方法、酸化セリウム研磨剤、これを用いた基板の研  
磨方法及び半導体装置の製造方法に関し、更に詳しくは、生産性及び歩留まりよく酸  
化セリウム粒子を製造する方法、膜質に依存せず、傷なく高速研磨が可能な酸化セリ  
10 ウム研磨剤、これを用いた基板の研磨方法及び高信頼性を有する半導体装置を生産性  
及び歩留まりよく製造する方法に関する。

## 背景技術

従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法  
15 で形成されるSiO<sub>2</sub>絶縁膜等の無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨法と  
して、CMP法が使用されている。CMP法に使用する研磨剤としては、一般に、コ  
ロイダルシリカ系の研磨剤又はシリカ粒子、酸化セリウム粒子等を砥粒とするスラリ  
ーが用いられている。

コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で  
20 粒成長させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液でpH調整を行っ  
て製造している。しかしながら、このような研磨剤は、無機絶縁膜の研磨速度が十分  
ではなく、実用化するためには高研磨速度としなければならないという技術的課題が  
ある。

一方、フォトリソ用ガラス表面研磨剤として、酸化セリウム研磨剤が使用されて  
25 いる。酸化セリウム粒子は、シリカ粒子やアルミナ粒子に比べて硬度が低く、したが  
って研磨表面に傷が入りにくく、仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウム  
は強い酸化剤として知られるように、化学的活性な性質を有している。この利点を活  
かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。

しかしながら、フォトリソ用ガラス表面を研磨するために、酸化セリウム研磨剤をそのまま無機絶縁膜研磨に適用すると、その1次粒子径が大きいために絶縁膜表面に目視で観察できる程度の研磨傷が入ってしまうという問題点がある。また、酸化セリウム研磨剤の種類によっては、その研磨速度が被研磨面の膜質によって大きく異なるという問題点がある。

本発明の目的は、 $\text{SiO}_2$ 絶縁膜等の被研磨面を傷無く高速度で研磨することが可能な酸化セリウムを容易に歩留まりよく製造できる方法を提供することである。

本発明の目的は、さらに、 $\text{SiO}_2$ 絶縁膜等の被研磨面を、膜質に依存することなく、傷無く高速度で研磨することが可能な酸化セリウムを必須成分とする酸化セリウム研磨剤を提供することである。

本発明の目的は、絶縁膜等の被研磨面を、膜質に依存することなく、傷無く高速度で研磨することが可能な基板の研磨方法を提供することである。

本発明の目的は、信頼性に優れる半導体装置を、生産性及び歩留まりよく製造することが可能な半導体装置の製造方法を提供することである。

## 発明の開示

本発明は、セリウム塩を急加熱して焼成温度まで昇温し、焼成することを特徴とする酸化セリウムの製造方法に関する。

また、本発明は、焼成温度まで昇温する昇温速度を $20 \sim 200^\circ\text{C}/\text{分}$ とする前記の酸化セリウムの製造方法に関する。

また、本発明は、焼成をロータリーキルンにより行う前記の酸化セリウムの製造方法に関する。

また、本発明は、焼成温度を $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ とし、焼成時間を $30 \text{分} \sim 2 \text{時間}$ とする前記の酸化セリウムの製造方法に関する。

また、本発明は、前記の酸化セリウムの製造方法により製造された酸化セリウム及び純水を含んでなる酸化セリウム研磨剤に関する。

本発明は、粉末X線回折チャートにおいて $27 \sim 30^\circ$ の主ピークと $32 \sim 35^\circ$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）が $3.20$ 以上である酸化セリウ

ム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤に関する。

また、本発明は、気孔を有する砥粒を媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤に関する。

また、本発明は、かさ密度が  $6.5 \text{ g/cm}^3$  以下である酸化セリウム粒子を媒体  
5 に分散させたスラリーを含む研磨剤に関する。

また、本発明は、前記の研磨剤を用いて、所定の基板を研磨することを特徴とする  
基板の研磨方法に関する。

また、本発明は、シリカ膜が形成された半導体チップを、前記の研磨剤で研磨する  
工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法に関する。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明におけるセリウム塩としては、炭酸セリウム、硫酸セリウム、蓚酸セリウム  
等が挙げられる。これらのセリウム塩は、水和物であってもよい。 $\text{SiO}_2$  絶縁膜等  
の被研磨面を傷無く高速に研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤の必須成分であ  
15 る酸化セリウムを容易に歩留まりよく製造する点から、セリウム塩として、炭酸セリ  
ウムを使用することが好ましく、炭酸セリウム水和物を使用することがより好ましい。

これらのセリウム塩は、粉状であることが作業性の点から好ましい。

本発明の酸化セリウムの製造方法は、セリウム塩を急加熱して焼成温度まで昇温し  
焼成することが必要である。

20 緩慢な加熱を行い焼成温度まで昇温し焼成すると、得られる酸化セリウムが所望の  
性能を有さず、かかる酸化セリウムを用いた酸化セリウム研磨剤は被研磨面を傷つけ  
やすく高速研磨が困難なものとなる。

ここで、セリウム塩を焼成温度まで昇温する昇温速度を  $20 \sim 200^\circ\text{C}/\text{分}$  とする  
ことが好ましく、 $40 \sim 200^\circ\text{C}/\text{分}$  とすることがより好ましい。

25 また、焼成はバッチ炉においても可能であるが、ロータリーキルンにより行うこと  
が好ましい。

また、焼成温度は  $600 \sim 1,000^\circ\text{C}$  とすることが好ましい。

また、焼成時間は  $30 \text{ 分} \sim 2 \text{ 時間}$  とすることが好ましい。

ロータリーキルンは、既に公知の炉であり、特に制限はないが、例えば、耐火物を内貼りされた円筒状のキルンを軸線が水平線に対して傾斜するように配設して、キルンの両端をそれぞれ上端側支持部材と下端側支持部材で回転自在に支持し、前記キルンの外周にリング状の歯車を取り付けてモーター等の駆動装置及びその駆動装置の出力軸に取り付けられた歯車を介して回転駆動させるようにしたものが挙げられる。

ロータリーキルンを使用する場合、好ましい態様は次のようになる。ロータリーキルンの炉管内温度は $600 \sim 1,000^{\circ}\text{C}$ とし、予めその温度まで予熱し、その炉管内に炭酸セリウム水和物を時間当たり一定重量で投入し、 $20 \sim 200^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で急激に熱を加える。その際、炉管断面積に対する炭酸セリウムの充填率は $3 \sim 10\%$ とする。また炉管内には一定流量の酸素ガス等を吹き込み、酸化雰囲気で行う。

本発明の研磨剤は、粉末X線回折チャートにおいて $27 \sim 30^{\circ}$ の主ピークと $32 \sim 35^{\circ}$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）が $3.20$ 以上である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものであることが好ましい。

本発明の酸化セリウム研磨剤においてスラリーに分散される酸化セリウム粒子は、粉末X線回折チャートから $27 \sim 30^{\circ}$ の主ピークと $32 \sim 35^{\circ}$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）が $3.20$ 以上であることが好ましく、 $3.20 \sim 4.20$ であることがより好ましく、 $3.30 \sim 4.00$ であることが最も好ましい。ここで、粉末X線回折による散乱X線の回折角度やピーク強度はその結晶を構成する原子やその配列に関する性質を反映しており、その回折チャートから結晶性物質の同定、結晶性等の構造解析ができる。

本発明における酸化セリウムは立方晶系を示し、粉末X線回折チャートの $27 \sim 30^{\circ}$ の主ピークは $[1, 1, 1]$ 面に、また、 $32 \sim 35^{\circ}$ の副ピークは $[2, 0, 0]$ 面と解析される。

酸素欠陥等により酸化セリウム粒子の結晶に歪みが生じた場合、 $[1, 1, 1]$ 面方向への歪みが大きくなり、 $27 \sim 30^{\circ}$ の主ピーク強度が低下することから、 $27 \sim 30^{\circ}$ の主ピークと $32 \sim 35^{\circ}$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）が低下する。この $27 \sim 30^{\circ}$ の主ピークと $32 \sim 35^{\circ}$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）が $3.20$ 未満では、被研磨面の膜質によっては研磨速度が

急激に低下することがある。

ここで、粉末X線回折チャートの測定装置としては、市販の装置（例えば、リガク製 Geigerflex、商品名）を使用することができる。

- 5      T E O S - C V D 法等で形成される S i O<sub>2</sub> 絶縁膜は、酸化セリウム粒子の 1 次粒子径が大きく、かつ結晶歪が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明における酸化セリウム粒子は、あまり結晶性を上げないで作製されることが好ましい。また、半導体チップ研磨等に使用することから、酸化セリウムのアルカリ金属およびハロゲン類の含有率は 1 ppm 以下に抑えることが好ましい。

- 10      本発明の研磨剤は、N a、K、S i、M g、C a、Z r、T i、N i、C r 及び F e の含有量はそれぞれ 1 p p m 以下であることが好ましく、A l は 1 0 p p m 以下であることが好ましい。

- 15      本発明において、酸化セリウム粒子は、例えば、セリウム化合物を焼成することにより製造できる。ただし、研磨傷が入らない粒子を作製するためにできるだけ結晶性を上げない低温焼成が好ましい。

- 20      焼成により得られた酸化セリウムは、ジェットミル等の乾式粉碎、ビーズミル等の湿式粉碎で粉碎することができる。粉碎された酸化セリウム粒子には、結晶子サイズの小さい単結晶粒子と結晶子サイズまで粉碎されていない粉碎粒子が含まれ、この粉碎粒子は単結晶粒子が再凝集した凝集体とは異なっており、2 つ以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有している。この結晶粒界を有する粉碎粒子を含む研磨剤で研磨を行うと、研磨時の応力により破壊され、継続的に活性面を成生すると推定され、S i O<sub>2</sub> 絶縁膜等の被研磨面を傷なく高速に研磨することができる。

本発明の酸化セリウム研磨剤は、前記の酸化セリウムの製造方法により製造された酸化セリウム及び純水を含んでなる。

- 25      本発明の酸化セリウム研磨剤は、例えば、上記の方法により製造された酸化セリウム粒子、純水及び必要に応じて用いる分散剤を混合し酸化セリウム粒子を分散させることにより得ることができる。必要に応じて酸化セリウム粒子はフィルタ等で分級することができる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度に制限は無いが、懸濁液（研磨剤）

の取り扱い易さから0.1～10重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5～10重量%の範囲である。

分散剤としては、酸化セリウム粒子を媒体中に分散できるものであれば、特に制限はないが、例えば、金属イオン類を含まないものとして、(メタ)アクリル酸系ポリマーやそのアンモニウム塩；ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類；ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤；及びモノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類などが挙げられる。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリル酸アルキルとはアクリル酸アルキル及びそれに対応するメタクリル酸アルキルを意味する。

なお、(メタ)アクリル酸系ポリマーやそのアンモニウム塩としては、例えば、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタアクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸アンモニウム塩と(メタ)アクリル酸アルキル(メチル、エチル又はプロピル)との共重合体等が挙げられる。

具体的には、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム塩及び(メタ)アクリル酸アンモニウム塩と(メタ)アクリル酸メチルとの共重合体が好ましい。後者を用いる場合、(メタ)アクリル酸アンモニウム塩と(メタ)アクリル酸メチルとのモル比は、(メタ)アクリル酸アンモニウム塩/(メタ)アクリル酸メチルが10/90～90/10であることが好ましい。

また、アクリル酸系ポリマーやそのアンモニウム塩は、重量平均分子量(GPCで測定し、標準ポリスチレン換算した値)が1,000～20,000であることが好ましく、より好ましくは5,000～20,000である。重量平均分子量が20,000を超えると再凝集による粒度分布の経時変化が生じ易くなる。一方、重量平均分子量が1,000未満では分散性及び沈降防止の効果が充分でない場合がある。

これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止性などから酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から5重量部の範囲が好ましく、



その分散効果を高めるためには分散処理時に分散機の中に粒子と同時又はほぼ同時に入れることが好ましい。酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部未満では酸化セリウム粒子が沈降しやすく、5重量部を超えると酸化セリウム粒子の再凝集による粒度分布の経時変化が生じ易くなる。

- 5 これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。

サブ $\mu$ mオーダの酸化セリウム粒子を分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌式ミルなどの湿式分散機を用いることが好ましい。

- 10 また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時又は処理後にアンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。

本発明の研磨剤には、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、陰イオン性界面活性剤、又は、上述の分散剤等を使用形態に応じ、さらに適宜添加することができる。

- 15 本発明の酸化セリウム研磨剤に分散された酸化セリウムの粒子を構成する一次粒子、即ち結晶子のアスペクト比は1~2、中央値は1.3が好ましい。アスペクト比は走査型電子顕微鏡（例えば、(株)日立製作所製 S-900型）による観察で測定できる。

- 20 この研磨剤において、酸化セリウム粒子は2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有するものであることが好ましい。

結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値は60~1,500nmが好ましく、

100~1,200nmがより好ましく、300~1,000nmが最も好ましい。

結晶子径の中央値は、5~250nmが好ましく、5~150nmがより好ましい。

結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値が300~1,000nmであり、

- 25 結晶子径の中央値が10~50nmである粒子が好ましく使用される。

また、結晶粒界を有する酸化セリウムの粒子径の中央値が300~1,000nmであり、結晶子径の中央値が50~200nmである粒子が好ましく使用される。

結晶粒界を有する酸化セリウム粒子の最大径は、3,000nm以下が好ましく、

結晶子の最大径は、600 nm以下が好ましい。また、結晶子径が10～600 nmのものがより好ましい。

本発明で、結晶粒子径及び結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径は走査型電子顕微鏡（例えば、(株)日立製作所製 S-900型）による観察で測定できる。スラリー  
5 粒子である酸化セリウム粒子径はレーザー回折法（例えばマルバーンインスツルメント社製 Master Sizer microplus、屈折率：1.9285、光源：He-Neレーザー、吸収0）によって測定できる。なお、粒子の粒子径は、その粒子の長径と短径とから求められる。すなわち、その粒子の長径と短径とを測定し、長径と短径との積の平方根を粒子径とする。また、こうして決められた粒子径から求められる球の体積を  
10 その粒子の体積とする。

また、中央値は、体積粒子径分布の中央値であり、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していき、50%になったときの粒子径を意味する。

酸化セリウム粒子が、2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有する場合、粒子径1  $\mu$ m以上の酸化セリウム粒子が、酸化セリウム粒子全量の0.1重量%以上を  
15 占めることが好ましい。かかる酸化セリウム粒子は、研磨の際に崩れながら所定の基板を研磨することができる。

粒子径1  $\mu$ m以上の酸化セリウム粒子の含有量の測定は、液中パーティクルカウンタを用いて、粒子により遮られた透過光強度を測定することにより行い、測定装置としては、市販の装置（例えば、Particle Sizing System Inc.製の model 770 Accu-  
20 Sizer（商品名））を使用することができる。

2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は、研磨の際に媒体と触れていない新面を生成しながら、所定の基板を研磨することが好ましい。

また、2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は、所定の基板を研磨した後、遠心沈降法により測定した粒径0.5  $\mu$ m以上の酸化セリウム  
25 ム粒子の含有量の、同様に遠心沈降法により測定した研磨前の0.5  $\mu$ m以上の酸化セリウム粒子の含有量に対する比率が0.8以下となるものであることが好ましい。

また、2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は、所定の基板を研磨した後の、レーザー回折法により測定したD99体積%の酸化セリウム

粒子径の、同様にレーザ回折法により測定した研磨前のD99体積%の酸化セリウム粒子径に対する比率が0.4以上、0.9以下となるものであることが好ましい。

- また、2個以上の結晶子から構成され、結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は、所定の基板を研磨した後の、レーザ回折法により測定したD90体積%の酸化セリウム
- 5 粒子径の、同様にレーザ回折法により測定した研磨前のD90体積%の酸化セリウム粒子径に対する比率が0.7以上、0.95以下となるものであることが好ましい。

ここで、D99%、D90%は、体積粒子径分布において、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していき、それぞれ99%、90%になったときの粒子径を意味する。

- 10 なお、遠心沈降法は、遠心力により沈降させた粒子を透過光の強度により酸化セリウム粒子含有量を測定するものである。測定装置としては、例えば、島津製作所S A-C P 4 L（商品名）を使用することができる。

- また、所定の基板を研磨した後とは、研磨対象となる基板を保持するための基板取付け用吸着パッドを貼り付けたホルダーに所定の基板をセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に、被研磨面を下にしてホルダーを載せ、さら
- 15 に加工荷重が $300\text{ g/cm}^2$ になるように重しを載せ、定盤上に上記研磨剤を $50\text{ ml/min}$ の速度で滴下しながら定盤を $30\text{ min}^{-1}$ （ $30\text{ rpm}$ ）で一定時間回転させることにより被研磨面を研磨した後を意味する。その際、研磨後の研磨剤は循環させて再使用し、研磨剤の総量は $750\text{ ml}$ とする。

- 20 レーザ回折法による測定は、例えば、マルバーンインスツルメンツ社製マスター・サイザー・マイクロプラス（Master Sizer microplus、商品名）（屈折率：1.9285、光源：He-Neレーザ）によって行うことができる。

また、本発明の研磨剤は、気孔を有する砥粒を媒体に分散させたスラリーを含むものである。ここで、砥粒としては酸化セリウム粒子が好ましく使用される。

- 25 気孔は、ピクノメータを用いて測定した密度とX線リトベルト解析で求めた理論密度との比から求めた気孔率が10～30%であることが好ましい。また、B.J.H.（Barret, Joyner, Halende）法により測定した細孔容積が $0.02\sim0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ である気孔が好ましい。

また、本発明の研磨剤は、かさ密度が $6.5 \text{ g/cm}^3$ 以下である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含むものである。ここで、密度が $5.0 \text{ g/cm}^3$ 以上、 $5.9 \text{ g/cm}^3$ 以下であることが好ましく、媒体として純水が好ましく使用される。このスラリーには分散剤を含むことができ、分散剤としては、水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ポリアクリル酸系ポリマーの塩が好ましく使用でき、アンモニウム塩がより好ましく使用できる。

本発明の研磨剤のpHは、研磨特性、酸化セリウム粒子の分散性、耐沈降性等の点から7～10であることが好ましく、8～9であることがより好ましい。

10 本発明の酸化セリウム研磨剤が研磨される膜としては、例えば、無機絶縁膜が挙げられ、具体的には、 $\text{SiH}_4$ 又はテトラエトキシシラン (TEOS) をSi源とし、酸素又はオゾンを経過したCVD法により形成された $\text{SiO}_2$ 膜が挙げられる。

所定の基板として、回路素子とアルミニウム配線が形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に $\text{SiO}_2$ 絶縁膜層が形成された基板が使用できる。また、半導体分離 (シャロートレンチ分離) の目的で形成された $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を含有する基板も使用できる。

このような半導体基板上に形成された $\text{SiO}_2$ 絶縁膜層を上記研磨剤で研磨することによって、 $\text{SiO}_2$ 絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。

20 ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布 (パッド) を貼り付けた (回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある) 定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。

研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはスラリーが溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。

25 研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体が飛び出さないように $100 \text{ min}^{-1}$ 以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が発生しない様に $10^5 \text{ Pa}$  ( $1 \text{ kg/cm}^2$ ) 以下が好ましい。

研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このように

- 5 して平坦化された $\text{SiO}_2$ 絶縁膜層の上に、第2層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度上記方法により $\text{SiO}_2$ 絶縁膜を形成後、上記酸化セリウム研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造できる。
- 10 本発明において所定の基板とは、 $\text{SiO}_2$ 絶縁膜が形成された半導体基板、 $\text{SiO}_2$ 絶縁膜が形成された配線板、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザー用LEDサファイア基板、
- 15  $\text{SiC}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{GaAs}$ 等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を含む。本発明の酸化セリウム研磨剤は、上記基板を研磨するために使用される。

## 実施例

次に、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

### 20 実施例 1

#### (酸化セリウム研磨剤の作製)

- 炭酸セリウム水和物をロータリーキルン（炉径 $\phi$  250mm、炉長L 4000mm）に毎時9kg投入し、800℃で空気を吹き込みながら1時間焼成した（投入された炭酸セリウム水和物が焼成温度800℃まで昇温する昇温速度53℃/分）。このように
- 25 して得られた酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎し酸化セリウム粒子を得た。この酸化セリウム粒子1kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液（40重量%）23gと純水8.977gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施した。得られたスラリーを1 $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、さらに純水を加える

ことにより3重量%研磨剤を得た。

酸化セリウム粒子の一次粒子径を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S-900）で観察し測定したところ、20～500 nmで、体積分布中央値80 nmであった。また一次粒子のアスペクト比は中央値1.3であった。さらに二次粒子径をレーザー回折法（測定装置：マルバーンインスツルメンツ社製Master Sizer microplus、屈折率：1.9285、光源：He-Neレーザー、吸収0で測定）を用いて調べたところ、中央値が300 nm、最大粒子径が2,600 nmであった。また、この粒子のかさ密度を、ピクノメータを用いて測定したところ、5.25 g/cm<sup>3</sup>であった。さらにX線リートベルト解析による理想密度は7.200 g/cm<sup>3</sup>であり、これらの値から気孔率を算出した結果、27.1%であった。また、B.J.H.法によりその細孔容積を測定した結果、0.040 cm<sup>3</sup>/gであった。

同様にして、研磨剤から取出した粒子について測定した結果、27～30°の主ピークと32～35°の副ピークとの面積強度比（主ピーク/副ピーク）は3.35であった。

#### 15 （絶縁膜層の研磨）

CMP研磨装置（荏原製作所製 EPO-111型）で8インチウェハ上にTEOS-プラズマCVD法で形成したSiO<sub>2</sub>絶縁膜（厚さ1.5 μm）を1分間研磨した。研磨条件は荷重30 kPa、背面圧力15 kPa、定番回転数75 min<sup>-1</sup>、キャリア回転数75 min<sup>-1</sup>で、酸化セリウムスラリー（固形分：1重量%）を200 ml/minの速度で滴下しながら実施した。

研磨後ウェハをホルダーから取り外して、洗浄装置（東京マイクロテック（株）製ウェハスクラバー）によりPVAスポンジブラシ使用による純水ブラシ洗浄を1分間、メガソニックパルス洗浄を1分間、純水リンス洗浄を1分間及びスピン乾燥を1分間行い、ウェハの洗浄を実施した。研磨前後のウェハの膜厚を膜厚測定装置（大日本スクリーン製造製光干渉式膜厚計 LAMBDAエース VLM8000-LS）によりウェハ内49ポイント測定し、研磨前後の膜厚平均値の差を研磨時間で割ることで研磨速度を求めた結果、この研磨による研磨速度は5325 Å/minであり、さらにウェハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また研磨後のウェハの

- 表面の異物、欠陥をパーティクルカウンター（ケーエルエー・テンコール(株)製SF S 6 2 2 0 表面異物検査装置）で検出し、そのすべてのウェハ内座標データを基にレビューステーション（オリンパス光学工業製 AL 2 0 0 0 ウェハ外観検査顕微鏡倍率800～1600倍、暗視野観察）で観察し、異物と欠陥を区分し、研磨傷数を求めた結果、ウェハ1枚内の研磨傷は30個未満であった。また、研磨後の研磨剤Aの粒径を遠心沈降式粒度分布計により測定した結果、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒子含有量（体積％）の、研磨前の値に対する比率は0.455であった。また、研磨後の研磨剤の粒径をレーザ散乱式粒度分布計により測定した結果、D99％及びD90％における粒径は研磨前の値に対してそれぞれ0.521、0.825であった。

## 10 実施例2

### （1）酸化セリウム粒子の調整

#### a. 酸化セリウム粒子Aの調整

- 炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、 $80^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で昇温し、 $800^{\circ}\text{C}$ で2時間、空気を流し込みながら（ $10\text{L}/\text{min}$ ）焼成することにより黄白色の粉末を約1kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。

- 得られた焼成粉末の粒子径は $30\sim 100\mu\text{m}$ であった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウムの結晶子径を測定したところ、その分布の中央値が $190\text{nm}$ 、最大値が $500\text{nm}$ であった。

- この酸化セリウム粉末1kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、結晶子径と同等サイズの小さな粒子の他に、 $1\sim 3\mu\text{m}$ の大きな多結晶粒子と $0.5\sim 1\mu\text{m}$ の多結晶粒子が混在していた。多結晶粒子は単結晶粒子の凝集体ではなかった。粉碎により得られた酸化セリウム粒子を、以下、酸化セリウム粒子Aと呼ぶ。

さらに、酸化セリウム粒子Aの一次粒子径を走査型電子顕微鏡で観察し測定したところ、 $50\sim 500\text{nm}$ で、体積分布中央値は $90\text{nm}$ であった。また一次粒子のアスペクト比は中央値1.2であった。さらに二次粒子径をレーザ回折法を用いて調

べたところ、中央値が350 nm、最大粒子径が2800 nmであった。

b. 酸化セリウム粒子Bの調整

炭酸セリウム水和物2 kgを白金製容器に入れ、70℃/分の昇温速度で昇温し、700℃で2時間、空気を流し込みながら(10 L/min)焼成することにより黄  
5 白色の粉末を約1 kg得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。

得られた焼成粉末の粒子径は30~100 μmであった。焼成粉末粒子表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、酸化セリウムの粒界が観察された。粒界に囲まれた酸化セリウムの結晶子径を測定したところ、その分布の中央値が50 nm、最大値が  
10 100 nmであった。

この酸化セリウム粉末1 kgをジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。粉碎粒子について走査型電子顕微鏡で観察したところ、結晶子径と同等サイズの小さな粒子の他に、1~3 μmの大きな多結晶粒子と0.5~1 μmの多結晶粒子が混在していた。多結晶粒子は単結晶粒子の凝集体ではなかった。粉碎により得られた酸化セリウム粒  
15 子を、以下、酸化セリウム粒子Bと呼ぶ。

さらに、酸化セリウム粒子Bの一次粒子径は、60~550 nmで、体積分布中央値は80 nmであった。また一次粒子のアスペクト比は中央値1.15であった。さらに二次粒子径をレーザー回折法を用いて調べたところ、中央値が400 nm、最大粒子径が2900 nmであった。

20 (2) 研磨剤の調整

上記(1)で得られた酸化セリウム粒子A又はB 1 kgとポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液(40重量%) 23 gと脱イオン水8,977 gを混合し、攪拌しながら超音波分散を10分間施して、酸化セリウム粒子を分散させ、スラリーを得た。

得られたスラリーを1ミクロンフィルターでろ過をし、さらに脱イオン水を加える  
25 ことにより3重量%の研磨剤を得た。どちらのスラリーもpHは8.3であった。酸化セリウム粒子Aから得られた研磨剤を、以下、研磨剤Aと呼ぶ。また、酸化セリウム粒子Bから得られた研磨剤を、以下、研磨剤Bと呼ぶ。

上記研磨剤A又はBを適当な濃度に希釈し、それを乾燥してスラリー中の粒子を取



出した。研磨剤Aから取出した粒子の粉末X線回折測定を行い、その回折チャートから $27 \sim 30^\circ$ の主ピークと $32 \sim 35^\circ$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）を算出した結果、3.36となった。また、この粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、その多結晶粒子径を測定したところ、中央値が $825 \text{ nm}$ 、最大値が $1230 \text{ nm}$ であった。また、この粒子のかさ密度を、ピクノメータを用いて測定したところ、 $5.78 \text{ g/cm}^3$ であった。さらにX線リートベルト解析による理想密度は $7.201 \text{ g/cm}^3$ であり、これらの値から気孔率を算出した結果、 $19.8\%$ であった。また、B.J.H.法によりその細孔容積を測定した結果、 $0.033 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

同様に、研磨剤Bから取出した粒子について測定した結果、 $27 \sim 30^\circ$ の主ピークと $32 \sim 35^\circ$ の副ピークとの面積強度比（主ピーク／副ピーク）は3.52示した。

### (3) 絶縁膜の研磨

ホルダーに貼り付けられた基板取り付け用の吸着パッドにTEOS—プラズマCVD法で作製した $\text{SiO}_2$ 絶縁膜（膜I）を形成させた $\text{Si}$ ウエハを吸着させて固定した。このホルダーを、 $\text{Si}$ ウエハを保持したまま、絶縁膜面を下にして、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面に載置し、さらに加工荷重が $300 \text{ g/cm}^2$ になるように重しを載せた。

次に、定盤上に本実施例で調整した研磨剤A（固形分：3重量%）を $50 \text{ ml/min}$ の速度で滴下しながら、定盤を $30 \text{ min}^{-1}$ （ $30 \text{ rpm}$ ）で2分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、 $120^\circ\text{C}$ の乾燥機で10分間乾燥させた。

乾燥後のウエハについて、光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した。その結果、研磨剤Aを用いた場合はこの研磨により $450 \text{ nm}$ （研磨速度： $225 \text{ nm/min}$ ）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることが分かった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。

上記と異なる装置を用いて、TEOS—プラズマCVD法により作製した $\text{SiO}_2$

絶縁膜（膜Ⅱ）を形成させたS i ウエハ及び熱酸化法により作製したS i O<sub>2</sub>絶縁膜（膜Ⅲ）を形成させたS i ウエハについて研磨を検討した。その結果、研磨剤Aを用いた場合には、それぞれ、420nm（研磨速度：210nm/min）及び520nm（研磨速度：260nm/min）の絶縁膜が削られ、どちらもウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることが分かった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、どちらも明確な傷は見られなかった。

同様にして、定盤上に本実施例で調整した研磨剤B（固形分：3重量%）を50ml/minの速度で滴下しながら、絶縁膜（膜Ⅰ）の研磨を検討した。その結果、この研磨により430nm（研磨速度：215nm/min）の絶縁膜が削られ、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることが分かった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、明確な傷は見られなかった。さらに異なる装置を用いて、TEOS—プラズマCVD法により作製したS i O<sub>2</sub>絶縁膜（膜Ⅱ）を形成させたS i ウエハ、及び熱酸化法により作製したS i O<sub>2</sub>絶縁膜（膜Ⅲ）を形成させたS i ウエハについて研磨を検討した。その結果、研磨剤Bを用いた場合には、それぞれ、400nm（研磨速度：200nm/min）及び490nm（研磨速度：245nm/min）の絶縁膜が削られ、どちらもウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることが分かった。また、光学顕微鏡を用いて絶縁膜表面を観察したところ、どちらも明確な傷は見られなかった。

また、研磨剤Aを用い、上述の場合と同様にしてS i ウエハ表面のS i O<sub>2</sub>絶縁膜を研磨し、研磨後の研磨剤Aの粒径を遠心沈降式粒度分布計により測定した結果、0.5μm以上の粒子含有量（体積%）の、研磨前の値に対する比率は0.385であった。また、研磨後の研磨剤Aの粒径をレーザ散乱式粒度分布計により測定した結果、D99%及びD90%における粒径は研磨前の値に対してそれぞれ0.491、0.804であった。

## 25 比較例1

### （1）酸化セリウム粒子Cの調整

炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、15℃/分の昇温速度で昇温し、800℃で2時間減圧中（10mmHg）で焼成することにより黄白色の粉末を約1

k g 得た。この粉末を X 線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。

得られた焼成粉末の粒子径は  $30 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、酸化セリウムの粒界が観察された。

- 5      この酸化セリウム粉末 1 k g を実施例 2 と同様にジェットミルを用いて乾式粉碎を行った。その結果、結晶子径と同等サイズの小さな粒子の他に、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$  の大きな多結晶粒子と  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  の多結晶粒子が混在していた。多結晶粒子は単結晶粒子の凝集体ではなかった。粉碎により得られた酸化セリウム粒子を、以下、酸化セリウム粒子 C と呼ぶ。

- 10      さらに、酸化セリウム粒子 C の一次粒子径を走査型電子顕微鏡で観察し測定したところ、 $150 \sim 700 \text{nm}$  で、体積分布中央値は  $250 \text{nm}$  であった。また一次粒子のアスペクト比は中央値 1.6 であった。さらに二次粒子径をレーザー回折法を用いて調べたところ、中央値が  $1,100 \text{nm}$ 、最大粒子径が  $3,500 \text{nm}$  であった。

#### (2) 研磨剤 C の調整

- 15      上記 (1) で得られた酸化セリウム粒子 C 1 k g とポリアクリル酸アンモニウム塩水溶液 (40 重量%) 23 g と脱イオン水 8,977 g を混合し、実施例 2 と同様にして 3 重量% の研磨剤を得た。スラリーの pH は 8.3 であった。酸化セリウム粒子 C から得られた研磨剤を、以下、研磨剤 C と呼ぶ。

- 20      上記研磨剤 C を用い、実施例 2 と同様にして取出した粒子の  $27 \sim 30^\circ$  の主ピークと  $32 \sim 35^\circ$  の副ピークとの面積強度比 (主ピーク / 副ピーク) を算出した結果、3.01 となった。

#### (3) 絶縁膜の研磨

- 25      上記研磨剤 C を用いて、実施例 2 と同様にして絶縁膜 (膜 I) の研磨を検討した。その結果を実施例 2 における研磨剤 A 又は B を用いた結果とあわせて最後に表 1 に示す。

研磨剤 C を用いての研磨後はウエハ全面に渡って均一の厚みになっており、表面に明確な傷は見られなかった。しかし、この研磨により、 $360 \text{nm}$  (研磨速度:  $180 \text{nm/min}$ ) の絶縁膜が削られ、本実施例の研磨剤 A 又は B と比較すると同じ温度

で焼成しても約20%低い値であった。

また、異なる装置を用いて、TEOS—プラズマCVD法により作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜（膜Ⅱ）を形成させたSiウエハ及び熱酸化法により作製したSiO<sub>2</sub>絶縁膜（膜Ⅲ）を形成させたSiウエハについて研磨を検討した。その結果、研磨剤Cを用いた場合には、それぞれ、250nm（研磨速度：125nm/min）及び520nm（研磨速度：260nm/min）の絶縁膜が削られ、被研磨面の膜質によって研磨速度が最大2倍異なった。

表 1

10

	研磨剤	粉末X線回折 積分強度比	研 磨 速 度 (nm/min)		
			膜Ⅰ	膜Ⅱ	膜Ⅲ
実施例 2	A	3.36	225	210	260
	B	3.52	215	200	245
比較例 1	C	3.09	180	125	260

#### 産業上の利用可能性

本発明の酸化セリウムの製造方法は、SiO<sub>2</sub>絶縁膜等の被研磨面を傷無く高速に研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤の必須成分である酸化セリウムを容易に歩留まりよく製造することができるものである。

本発明の酸化セリウム研磨剤は、SiO<sub>2</sub>絶縁膜等の被研磨面を傷無く高速に研磨することが可能なものである。

本発明の研磨剤は、さらに、SiO<sub>2</sub>絶縁膜等の被研磨面を、膜質にあまり依存せず、傷無く高速に研磨することが可能なものである。

20 本発明の基板の研磨方法は、絶縁膜等の被研磨面を、膜質にあまり依存せず、傷無く高速に研磨することが可能なものである。

本発明の半導体装置の製造方法は、信頼性に優れる半導体装置を歩留まり及び生産性よく製造することができるものである。

## 請求の範囲

1. セリウム塩を急加熱して焼成温度まで昇温し焼成することを特徴とする酸化セリウムの製造方法。
- 5 2. 焼成温度まで昇温する昇温速度を20～200℃/分とする請求の範囲第1項記載の酸化セリウムの製造方法。
3. 焼成をロータリーキルンにより行う請求の範囲第1項又は第2項記載の酸化セリウムの製造方法。
4. 焼成温度を600～1,000℃とし、焼成時間を30分～2時間とする請求の
- 10 範囲第3項記載の酸化セリウムの製造方法。
5. 請求の範囲第1項記載の酸化セリウムの製造方法により製造された酸化セリウム及び純水を含んでなる酸化セリウム研磨剤。
6. 粉末X線回折チャートにおいて27～30°の主ピークと32～35°の副ピークとの面積強度比（主ピーク/副ピーク）が3.20以上である酸化セリウム粒子を
- 15 媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤。
7. 酸化セリウム粒子が2個以上の結晶子から構成され結晶粒界を有する請求の範囲第6項記載の研磨剤。
8. 結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値が60～1,500nmである請求の範囲第7項記載の研磨剤。
- 20 9. 結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値が100～1,200nmである請求の範囲第7項記載の研磨剤。
10. 結晶粒界を有する酸化セリウム粒子径の中央値が300～1,000nmである請求の範囲第7項記載の研磨剤。
11. 結晶子径の中央値が5～250nmである請求の範囲第7項記載の研磨剤。
- 25 12. 結晶子径の中央値が5～150nmである請求の範囲第7項記載の研磨剤。
13. 結晶子径の中央値が10～50nmである請求の範囲第10項記載の研磨剤。
14. 結晶子径の中央値が50～200nmである請求の範囲第10項記載の研磨剤。
15. 結晶粒界を有する酸化セリウム粒子の最大径が3,000nm以下である請求

の範囲第7～14項のいずれかに記載の研磨剤。

16. 結晶子の最大径が600nm以下である請求の範囲第7～14項のいずれかに記載の研磨剤。

17. 粒径1 $\mu$ m以上の酸化セリウム粒子が、酸化セリウム粒子全量の0.1重量%以上を占め、前記結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は崩れながら研磨する性質を備える請求の範囲第7～14項のいずれかに記載の研磨剤。

18. 前記結晶粒界を有する酸化セリウム粒子は、媒体と触れていない新面を生成しながら研磨する性質を備える請求の範囲第7～14項のいずれかに記載の研磨剤。

19. 所定の基板を研磨した後の、遠心沈降法により測定した粒径0.5 $\mu$ m以上の酸化セリウム粒子の含有量の、研磨前の該含有量に対する比率が0.8以下である請求の範囲第7～14項のいずれかに記載の研磨剤。

20. 所定の基板を研磨した後の、レーザ回折法により測定したD99体積%の酸化セリウム粒子径の、研磨前の該粒子径に対する比率が0.4以上、0.9以下となる請求の範囲第7～14項のいずれかに記載の研磨剤。

21. 所定の基板を研磨した後の、レーザ回折法により測定したD90体積%の酸化セリウム粒子径の、研磨前の該粒子径に対する比率が0.7以上、0.95以下となる請求の範囲第7～14項のいずれかに記載の研磨剤。

22. ピクノメータを用いて測定した真密度とX線リートベルト解析で求めた理論密度の比から求めた前記砥粒の気孔率が10～30%である請求の範囲第17項記載の研磨剤。

23. B.J.H.法により測定した前記砥粒の細孔容積が0.02～0.05cm<sup>3</sup>/gである請求の範囲第17項記載の研磨剤。

24. 前記砥粒が酸化セリウム粒子である請求の範囲第17項記載の研磨剤。

25. かさ密度が6.5g/cm<sup>3</sup>以下である酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤。

26. 前記かさ密度が5.0g/cm<sup>3</sup>以上、5.9g/cm<sup>3</sup>以下である請求の範囲第25項記載の研磨剤。

27. 気孔を有する砥粒を媒体に分散させたスラリーを含む研磨剤。

28. 前記媒体が純水である請求の範囲第27項記載の研磨剤。
29. スラリーが分散剤を含む請求の範囲第27項記載の研磨剤。
30. 前記分散剤が水溶性有機高分子、水溶性陰イオン界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第29項記載の研磨剤。
- 5 31. 前記分散剤がポリアクリル酸系ポリマーの塩である請求の範囲第30項記載の研磨剤。
32. 請求の範囲第5項～第31項のいずれかに記載の研磨剤を用いて、所定の基板を研磨することを特徴とする基板の研磨方法。
- 10 33. 前記所定の基板の強度が、酸化セリウム粒子の粒界破壊強度より大きい請求の範囲第32項記載の基板の研磨方法。
34. 前記所定の基板が、シリカ膜が形成された半導体チップである請求の範囲第32項記載の基板の研磨方法。
35. シリカ膜が形成された半導体チップを、請求の範囲第5項～第31項のいずれ
- 15 かに記載の研磨剤で研磨する工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03390

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01F17/00, C09K3/14, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01F17/00, C09K3/14, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 10-106987, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98) (Family: none)	1, 3-5, 25-35 2, 6-24
X	JP, 10-106986, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98) (Family: none)	1, 3-5, 25-35
X	JP, 10-106992, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98) (Family: none)	1, 3-5, 25-35
X	JP, 10-152673, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98) (Family: none)	1, 3-5, 25-35
X	JP, 10-154673, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98) & EP, 939431, A1	1, 3-5, 25-35
X	EP, 820092, A1 (HITACHI CHEMICAL CO), 21 January, 1998 (21.01.98) & JP, 9-270402, A & WO, 97/29510, A1 & EP, 820092, A1	25, 29-35
X	EP, 816457, A2 (FUJITSU LIMITED),	27-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
22 August, 2000 (22.08.00)Date of mailing of the international search report  
29 August, 2000 (29.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Examiner's Name

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/03390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	07 January, 1998 (07.01.98), implementation example 3 & JP, 10-072578, A implementation example 3	

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01F17/00, C09K3/14, H01L21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01F17/00, C09K3/14, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 10-106987, A, (日立化成工業株式会社) 24. 4月. 1998 (24. 04. 98) (ファミリーなし)	1, 3-5, 25-35 2, 6-24
X	JP, 10-106986, A, (日立化成工業株式会社) 24. 4月. 1998 (24. 04. 98) (ファミリーなし)	1, 3-5, 25-35
X	JP, 10-106992, A, (日立化成工業株式会社) 24. 4月. 1998 (24. 04. 98) (ファミリーなし)	1, 3-5, 25-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 00

国際調査報告の発送日

29.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号.

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-152673, A, (日立化成工業株式会社) 9. 6月. 1998 (09. 06. 98) (ファミリーなし)	1, 3-5, 25-35
X	JP, 10-154673, A, (日立化成工業株式会社) 9. 6月. 1998 (09. 06. 98) & EP, 939431, A1	1, 3-5, 25-35
X	EP, 820092, A1, (HITACHI CHEMICAL CO) 21. 1月. 1998 (21. 01. 98) & JP, 9-270402, A & WO, 97/29510, A1 & EP, 820092, A1	25, 29-35
X	EP, 816457, A2, (FUJITSU LIMITED) 7. 1月. 1998 (07. 01. 98) 実施例 3 & JP, 10-072578, A 実施例 3	27-35